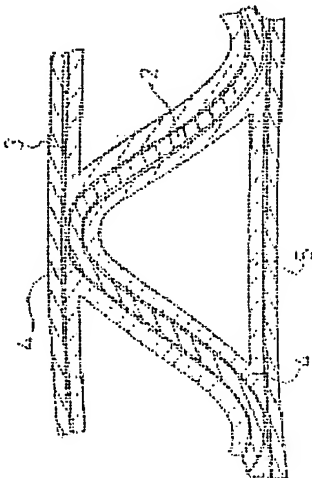


PRODUCTION OF MONOLITHIC CATALYST CARRIER FOR PURIFYING EXHAUST GAS**Publication number:** JP62254845 (A)**Publication date:** 1987-11-06**Inventor(s):** NAITO AKIKO; MATSUMOTO SHINICHI; MIYOSHI NAOTO; ISHIKAWA YUTAKA**Applicant(s):** TOYOTA MOTOR CORP**Classification:****- international:** B01J23/86; B01D53/86; B01J23/89; B01J32/00; B01J23/76; B01D53/86; B01J23/89; B01J32/00; (IPC1-7): B01D53/36; B01J23/86; B01J23/89; B01J32/00**- European:****Application number:** JP19860097655 19860426**Priority number(s):** JP19860097655 19860426**Abstract of JP 62254845 (A)**

PURPOSE:To prevent the peeling off of activated alumina from a carrier base material by depositing specified substances such as Ca and Sr on the surface of the carrier base material made of Cr-Fe-Al ferrite stainless steel, heat-treating the material, and then forming a catalyst carrying layer consisting of activated alumina. **CONSTITUTION:**The corrugated sheet 2 and flat sheet 3 of a metallic thin sheet are alternately wound to form the metallic carrier base material. One or more kinds among Ca, Sr, Ba, Ra, K, Rb, Cr, and Fr are deposited on the material and heat-treated to form an oxide coated film 4 consisting essentially of activated alumina. In this case, the ionic radii of Ca, etc., are larger than the ionic radius of an Al ion, the crystal structure of activated alumina is stabilized, and the transition to alpha-alumina is controlled. A slurry containing activated alumina is deposited, and the catalyst carrying layer 5 consisting essentially of activated alumina is formed on the oxide coated film. Consequently, the bond strength between the activated alumina layer and the metallic carrier base material is improved, and the stripping off of the activated alumina is prevented.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-254845

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月6日

B 01 J 23/86

A-7918-4G

32/00

A-7158-4G

// B 01 D 53/36

C-8516-4D

B 01 J 23/89

7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法

⑮ 特 願 昭61-97655

⑯ 出 願 昭61(1986)4月26日

⑰ 発 明 者 内 藤 明 子 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑱ 発 明 者 松 本 伸 一 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑲ 発 明 者 三 好 直 人 豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑳ 発 明 者 石 川 豊 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

㉑ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 豊田市トヨタ町1番地

㉒ 代 理 人 弁理士 大 川 宏 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) Cr-Fe-A系フェライトステンレス鋼製薄板により形成したモノリス担体基材の表面に、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)のうち、1種以上を付着させた後、熱処理して主として活性アルミナからなる酸化物被膜を形成する第1工程と、

前記酸化物被膜を形成したモノリス担体基材の表面に活性アルミナを含有するスラリーを付着させた後、焼成して前記酸化物被膜上に活性アルミナを主成分とする触媒担持層を形成する第2工程と、

からなる排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法。

(2) 前記第1工程において、カルシウム(Ca)

、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)のうち、1種以上の付着は、スプレー法による特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法。

(3) 前記第1工程において、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)のうち、1種以上の付着は、溶射法による特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法。

(4) 前記モノリス担体基材の表面に付着させるカルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)の1種以上の量は、前記Cr-Fe-A系フェライトステンレス薄板の表面積1m²当たり、0.08ミリモル～8ミリモル

である特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法。

(5) 前記第1工程において、前記モノリス担体基材の表面に、前記カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)の一種以上及びランタノイド元素の一種以上を付着させた後、熱処理する特許請求の範囲第1項記載の排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法。

(6) 前記モノリス触媒担体基材の表面に付着させるカルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)のうち、1種以上と、上記担体基材表面に付着させるランタノイド元素の1種以上のモル比は、前者が1に対して、後者が0.1~10.0である特許請求の範囲第5項記載の排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

からなる被膜を形成して、その上に定着させる活性アルミナ担持層の足場としている。しかし、 α -アルミナの被膜と活性アルミナ担持層とは結晶形態が異なるため、活性アルミナ層と金属製担体基材の付着強度は十分ではなく、使用中に活性アルミナ層が剥離する欠点があった。

本発明は、上記事情に鑑みて完成されたものであり、活性アルミナ層と金属製担体基材との付着強度を向上させる事により活性アルミナ層が金属製担体基材から剥離する事を防止するものである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明に係る排ガス浄化用モノリス触媒担体の製造方法は、Cr-Fe-Al系フェライトステンレス鋼製薄板により形成したモノリス担体基材の表面に、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)のうち、1種以上を付着させた後、熱処理して主として活性アルミナからなる酸化物被膜を形成する第1工程と、

〔産業上の利用分野〕

本発明は、内燃機関の排気を浄化するモノリス触媒に用いる触媒担体の製造方法に関し、詳しくは、金属製モノリス触媒担体基材の表面に形成する担持層の付着強度を改良するものである。

〔従来技術〕

内燃機関、特に自動車用エンジンの排ガス浄化用触媒として、モノリス触媒が広く用いられている。このモノリス触媒は、通常、モノリス担体基材の表面に、多孔質で表面積の大きい活性アルミナの触媒担持層を形成し(担持層を形成した担体基材を担体という、以下同じ)、この活性アルミナ触媒担持層に触媒成分を担持させたものである。

近時、モノリス触媒の担体基材としてアルミニウム、鉄、クロム等の組成からなる耐熱性金属を用いる事が提案されている(特開昭57-68143号公報)。

〔発明が解決しようとする問題点〕

かかる金属製担体基材においては、通常該担体基材を熱処理する事により、表面に α -アルミナ

前記酸化物被膜を形成したモノリス担体基材の表面に活性アルミナを含有するスラリーを付着させた後、焼成して前記酸化物被膜上に活性アルミナを主成分とする触媒担持層を形成する第2工程と、

からなる。

以下、図成要件を説明する。

金属製触媒担体基材は、モノリス触媒の形状を規定する。

該担体基材は、例えば金属薄板をロール状に巻く事によって成形され、又、大きな表面積を与えるように金属薄板表面を波形状にしたり、折り重ね、刻み目をつけたりしてもよい。

モノリス担体基材を形成するCr-Fe-Al系フェライトステンレス鋼の組成は、クロム(Cr)5wt%~30wt%、アルミニウム(Al)1wt%~10wt%、残部が実質上鉄(Fe)である。

本発明の第1工程は、モノリス担体基材表面に、Ca、Sr、Ba、Ra、K、Rb、Cs、Fr

の1種以上を付着させた後、熱処理して、該基材表面に活性アルミナの酸化物被膜を形成する工程である。Ca等の担体基材表面への付着は、例えば、Ca等の化合物を溶射により、又は水溶液をスプレー若しくは浸漬することにより行うことができる。熱処理は通常800℃～1200℃で10時間程度行われる。該熱処理によって、触媒担体基材内のアルミニウムが酸化されて、該担体基材表面に主として活性アルミナからなる酸化物被膜が形成される。又、熱処理の前にランタノイド元素(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、以下これらを総称してLnという。)をさらに前記Ca等の他に付着させると一般式 $R_x L_{n-1-x} Al_2 O_3$ (R:Ca、Sr、Ba、Ra、K、Rb、Cs、Fr)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物(例えば、 $Ca_x La_{1-x} Al_2 O_3$)が熱処理により生成し、O₂貯蔵能を発揮して触媒作用を行う。

本発明の第2工程は、担体基材表面の前記酸化

からなる酸化物被膜が形成される。しかし、Ca、Sr、Ba、Ra、K、Rb、Cs、Frを担体基材表面に付着させると、これらの元素のイオン半径は、カルシウムイオン(Ca^{2+})を例にとると、そのイオン半径(0.099nm)は、アルミニウムイオン(Al^{3+})のイオン半径(0.062nm)よりも大きいので隙間の大きいγ-アルミナ、δ-アルミナ、θ-アルミナ等活性アルミナの格子間に入り、その結晶構造を安定化する。

従って、熱処理の際、前記カリウム、カルシウム等の作用により、前記Cr-Fe-Alフェライトステンレス鋼のγ-アルミナ、δ-アルミナ、θ-アルミナ等活性アルミナがα-アルミナへ転移する事が抑制され、α-アルミナの析出を防げる。このため、前記熱処理によってモノリス担体基材表面に形成される酸化物被膜は主として活性アルミナである。

第3図は、アルミニウムに添加するカルシウムの割合を変えた場合におけるθ-アルミナからα

物被膜上に触媒担持層を形成する工程である。

活性アルミナを主成分とする触媒担持層は、前記金属製担体基材表面に、活性アルミナを含有するスラリーを付着させた後、焼成して、前記酸化物被膜を介して前記担体基材上に定着させたものである。なお、スラリーを付着させる方法としては、例えば従来と同様に浸漬法等を用いることができる。

活性アルミナ担持層は多孔質で表面積が大きく、触媒成分は主として該活性アルミナ担持層に担持される。

〔作用〕

本発明においては、Cr-Fe-Al系フェライトステンレス鋼製薄板により形成したモノリス担体基材の表面にCa、Sr、Ba、Ra、K、Rb、Cs、Frを付着させた後、熱処理を行っている。Ca、Sr、Ba、Ra、K、Rb、Cs、Frを付着させずに熱処理した場合、前記Cr-Fe-Al系フェライトステンレス鋼のアルミニウムが酸化される際、主としてα-アルミナ

α-アルミナへの転移温度の変化を示す。図において横軸は、アルミニウムに対するカルシウムのモル比であり、縦軸は、転換熱の測定から求めた転換温度である。

図示のように、モル比が0.002～0.05の範囲で1200℃を超えており、前記熱処理の際にα-アルミナの析出が抑制される事が裏付けられる。又、このときモル比が0.001～0.1の範囲で、α-アルミナの析出の抑制効果が見られた。

又、ランタノイド元素をさらに付着させた後、熱処理すると、ランタノイド元素と前記Ca、Sr、Ba、Ra、K、Rb、Cs、Frによって $R_x L_{n-1-x} Al_2 O_3$ のペロブスカイト型複合酸化物を生成し、浄化作用を発揮する。

〔実施例〕

(触媒の構造)

第1図は、実施例に係るモノリス担体基材の概略斜視図である。第1図に示すように、厚さ0.05mmの被板2と平板3の金属薄板を交互に巻い

て円筒状のモノリス担体基材1を成形した。なお担体基材の金属薄板は、クロム(Cr)15wt%、アルミニウム(Al)5wt%、残部実質上鉄(Fe)の割合を有する。

第2図は、実施例に係るモノリス触媒担体の部分縦断面図である。かかるモノリス触媒担体は、次の要領で製造し、さらに以下に述べるように触媒成分を担持させた。

(第1実施例)

上記モノリス担体基材1(第2図では、平板3、被板2)に硝酸カルシウム[Ca(NO₃)₂]水溶液をスプレーし、乾燥させた後、空气中で800℃、10時間焼成して、該担体基材1表面に活性アルミナからなる酸化物被膜4を形成した。このときスプレーにより担体基材1の表面に付着した硝酸カルシウム水溶液に含まれるカルシウムは、触媒担体基材(の容量)1ℓ当たり1.0ミリモル(1.0mmol/cat)となるように調整した。

次に活性アルミナ、アルミナ系バインダ、水を

よく攪拌し、スラリーを作り、このスラリーに前記活性アルミナ被膜4を形成したモノリス担体基材1を1分間浸漬し、とり出した後、空気流で余分のスラリーを吹き払い、200℃で1時間乾燥後、600℃で2時間焼成して活性アルミナコーティング層5を形成した。

これらのモノリス担体をジニトロジアンミン白金[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂]水溶液に浸漬し、引き上げ、乾燥後、塩化ロジウム[RhCl₃]水溶液に浸漬し、引き上げ乾燥した。この時プラチナの担持量は活性アルミナ層に対して0.5wt%であり、ロジウムの担持量は活性アルミナ担持層に対して0.05wt%であった。

(第2実施例～第4実施例)

第2～第4実施例は、モノリス担体基材1表面にCa等の化合物の水溶液をスプレーするだけでなく、ランタノイド元素の化合物の水溶液もあわせてスプレーする場合であり、これらの水溶液を基材表面に付着させた後は、全く第1実施例と同様に乾燥、熱処理し、その後、触媒担持層5を形

成してロジウム、プラチナを担持させた場合である。

第2実施例ではモノリス担体基材1ℓ当たり、1.0ミリモルのカルシウム及び該基材1ℓ当たり1.0ミリモルのランタンを付着させている。

第3実施例ではモノリス担体基材1ℓ当たり、1.5ミリモルのストロンチウム及び該基材1ℓ当たり0.25ミリモルのランタン、1ℓ当たり0.25ミリモルのセリウムを付着させている。

第4実施例ではモノリス担体基材1ℓ当たり、0.5ミリモルのバリウム及び該基材1ℓ当たり1.5ミリモルのサマリウムを付着させている。

(第5実施例～第10実施例)

第1～第4実施例がCa等を水溶液として付着させたのに対し第5～第10実施例は、溶射によりモノリス担体基材1の表面にCa等を付着させる点において異なる。即ち、前記第2図に示すように、溶射によりCa等を第1実施例と同様のモノリス触媒担体基材1に付着させた後、空气中で800℃、10時間焼成して、活性アルミナから

なる酸化物被膜4を形成した。この被膜4上に第1実施例と同様に活性アルミナの触媒担持層5を形成し、その後ロジウムとプラチナを第1～第4実施例と同量、即ちプラチナは活性アルミナ層5に対して0.5wt%、ロジウムは活性アルミナ層5に対して0.05wt%担持させたものである。

ここで、第5実施例は溶射により、バリウムをモノリス担体基材1ℓ当たり1.0ミリモル付着させた場合である。

第6実施例ではカルシウムを担体基材1ℓ当たり0.8ミリモル、及びランタンを基材1ℓ当たり0.2ミリモル付着させている。

第7実施例ではバリウムを担体基材1ℓ当たり0.5ミリモル、及びランタンを基材1ℓ当たり0.5ミリモル付着させている。

第8実施例ではカルシウムを担体基材1ℓ当たり0.2ミリモル、及びセリウムを基材1ℓ当たり0.8ミリモル付着させている。

第9実施例ではストロンチウムを担体基材1ℓ

当り0.8ミリモル、及びセリウムを基材1g当り1.2ミリモル付着させている。

第10実施例ではバリウムを担体基材1g当り5.0ミリモル、及びサマリウムを基材1g当り5.0ミリモル付着させている。

又、比較例はCa等及びランタノイド元素[Ln]を全く付着させずにモノリス担体基材1を1000℃、1.0時間焼成して、アルミナ被膜（主として α -アルミナであると考えられる）を形成し、該被膜上に上記実施例と同様にして活性アルミナの触媒担持層を形成して、ロジウム、プラチナを同量担持させた場合である。

（耐久試験及び評価）

上記実施例、比較例の触媒を各々、同一の2Lエンジンの排気系に取付け、空燃比（A/F）=14.6、触媒床温700℃で1時間、空燃比（A/F）=14.0、触媒床温950℃で30分間を1サイクルとして、計200サイクルの耐久試験を行なった。この耐久試験後、上記触媒サンプルを各々同じエンジンの排気系に取付け、エ

ンジン回転数2000rpm、-360mmHgの条件下で炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NOx）についての浄化率を測定した。

又、次の式によって、活性アルミナの担持層が金属製担体基材から剥離する剥離率を求めた。

$$\text{剥離率}[\%] = (\text{耐久試験前の質量} - \text{耐久試験後の質量}) \div \text{耐久試験前の質量} \times 100$$

結果を表に示す。表から明らかなように実施例の剥離率は、比較例の剥離率に比し低い。又、実施例の浄化率は、比較例の浄化率に比して高い。これは、活性アルミナ層の剥離が少ないため、触媒成分であるロジウムやプラチナが有効に作用しているためと考えられる。

又、実施例において、第1実施例及び第5実施例に比べ、第2、3、4、6～9の実施例の方が相対的に浄化率が高いのは、他の実施例においてはCa等はランタノイド元素とペロブスカイト型複合酸化物を形成し（例えば、 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}_2\text{O}_7$ ）浄化作用を発揮したためと考えられる。

表

	Ca、Ba等 (mmol/g-cat)	Ln (mmol/g-cat)	耐久後の浄化率(%)			剥離率 (%)
			HC	CO	NOx	
第1 実施例	2.0 (Ba)	—	90	87	89	0.1
第2 実施例	1.0 (Ca)	1.0 (Ca)	94	92	90	0.1
第3 実施例	1.5 (Sr)	0.25 (La) 0.25 (Ca)	94	92	93	0.3
第4 実施例	0.5 (Ba)	1.5 (Sm)	93	91	89	0.1
第5 実施例	1.0 (Ba)	—	89	93	91	0.3
第6 実施例	0.8 (Ca)	0.2 (La)	92	91	87	0.2
第7 実施例	0.5 (Ba)	0.5 (La)	89	92	89	0.2
第8 実施例	0.2 (Ca)	0.8 (Ce)	93	94	94	0.3
第9 実施例	0.8 (Sr)	1.2 (Ce)	94	93	92	0.5
第10 実施例	5.0 (Ba)	5.0 (Sm)	87	90	88	2.0
比較例	0	0	83	81	80	25

〔発明の効果〕

本発明においては、Cr-Fe-Al系フェライトステンレス鋼製薄板により形成されたモノリス担体基材表面にカルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ラジウム(Ra)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、フランシウム(Fr)のうち1種以上を付着させた後、熱処理して酸化物被膜を形成している。上記カルシウム等のイオン半径は、アルミニウムイオンのイオン半径より大きいので、隣接の大きい γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナ等の活性アルミナの格子間に入り込み、その結晶構造を安定化する。

従って、前記担体基材を熱処理して、表面にアルミナ被膜を形成する際、熱処理により活性アルミナが α -アルミナへ転移する事を抑制し、 α -アルミナの析出を防げる。このため、前記担体基材の熱処理により表面に形成されるアルミナは略活性アルミナであり、その上に定着させる担持層の活性アルミナと同じ結晶形態である。又、熱物

性も同じなので、両者の付着強度は非常に強固となり、金属製担体基材から担持層が剥離する事を有効に防止し、モノリス触媒担体の耐久性を向上させる。又、実施例にも示したように、ランタノイド元素を添加すると、ペロブスカイト型複合酸化物を生成し、浄化性能を向上させる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例に係るモノリス触媒担体基材の概略斜視図である。第2図は、実施例に係るモノリス触媒担体の部分縦断面図である。第3図は、アルミニウムに添加する割合を変えた場合における θ -アルミナから α -アルミナへの転移温度の変化を示すグラフである。

- 1…モノリス担体基材 2…波板の金属薄板
3…平板の金属薄板 4…アルミナ被膜
5…活性アルミナコーティング層

特許出願人 トヨタ自動車株式会社
代理人 弁理士 大川 宏
同 弁理士 丸山 明夫

